



TITLE:

電極反應に於ける擴散理論

AUTHOR(S):

水渡, 英二

CITATION:

水渡, 英二. 電極反應に於ける擴散理論. 物理化學の進歩 1941, 15(2): 37-52

ISSUE DATE:

1941-03-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46264>

RIGHT:

電極反應に於ける擴散理論

水 渡 英 二*

緒 言

〔I〕濃度過電壓

- (1) 電極附近の濃度變化
- (2) 電流密度と濃度との關係
- (3) 擴散層の厚さ
- (4) 電流密度と電極電壓との關係
- (5) 濃度過電壓の増大速度

(0) 濃度過電壓の溫度係數

〔II〕抵抗過電壓

- (1) 電極附近の溶液抵抗
- (2) 擴散ポテンシャル

〔III〕濃度過電壓と活性化過電壓との比較

〔IV〕電極反應の絕對速度論 (Kimball 説)

緒 言

溶液内に起る表面反應に於ては、明らかに反應物質の表面附近での濃度は溶液相での濃度と異なるものである。これは溶媒の存在の爲であり、従つて溶液内表面反應の動力學にては氣相表面反應と異なり、反應物質の表面への擴散が重要な役割を演ずる。若し、金屬と溶液間の反應、——例へば電解析出又は溶解、金屬の酸への溶解、金屬の他金屬による置換、並びに金屬の腐蝕等の如き電極反應は、金屬表面に於けるイオンの生成又は放電過程を有するが、かゝる場合もイオンの金屬表面への擴散が問題となる。しかもこの場合は電極電壓に影響を與へるもので、所謂“濃度分極”の現象として現はれる。従つて擴散現象を理論的に檢するには、電極反應に就いて見るのが便利である。

一般に電極に於ける過電壓とは熱力學的に決定される Nernst の平衡電壓と實際の電壓との差にて、その電極と同様な他の分極されない可逆電極との間のポテンシャル差の測定より得られる。かゝる過電壓は電極の不可逆性の原因により次の三つの場合に分けられる。

(1) 活性化過電壓 (activation overpotential)——表面反應自身が大きな活性化エネルギーを有し、それが全反應を支配する場合に生ずる。即ち化學分極の場合である。例へば、水素過電壓、酸素過電壓がこれに屬する。

(2) 濃度過電壓 (concentration overpotential)——上述の如く電極表面附近の濃度變化に原因する濃度分極にて、反應物質の移動が他の過程より遅くそれが全反應を支配する場合に生ずる。例へば、ハロゲンの電極發生、陽極酸化又は陰極還元、金屬の陽極溶解又は陰極析出等の場合に起る。但し比較的小なる濃度の電解に起る。

(3) 抵抗過電壓 (resistance overpotential)——電極附近の電解質がかなりの電氣抵抗を有する場合とか電極表面に不傳導性の膜が存在する場合には、Ohm 則に従ふポテンシャル差が生ずる。かゝる原因により生ずる過電壓を云ふ。

(1) 關して著者は既に本誌上¹⁾にて「水素電極反應機構」と題してその理論を比較的詳細に紹介した。今回は(2)(3)に關して述べ²⁻⁷⁾更に(1)(2)兩者を考慮して絕對反應速度論より電極反應を論じた最近の Kimball の説^{8,10)}を簡単に御紹介する。

* 京都帝國大學理學部化學教室。

[I] 濃度過電壓

(1) 電極附近の濃度変化

電極反応の定常状態に於ては、反応物質(主として溶液の成分の一つ——イオン)の電極表面での反応による除去の速度と、その溶液相より表面に到達する速度が等しければならぬ。但し反応物質の溶液相での濃度は一定と考へる。この後者の速度に關聯して次の三つの過程が重要である。

(1) 移動 (migration) 即ち、電場に依るイオンの電極への移行である。

(2) 對流 (convection) 即ち、反応物質を含む液體自身の動きである。液の動きは機械的攪拌か、或ひは溶液内の密度差により起る所謂對流による。

(3) 擴散 (diffusion)。

一般に移動により運ばれる量を計算する事は複雑であるが、實際には次の如き特別な場合を考へればよい。(a) 反応物質がイオンでない場合は移動は存在しない。例へば溶解鹽素の場合。(b) 反応物質はイオン化してゐるが、反應に與からぬ他の電解質が溶液内に過剰に存在する場合には、移動により運ばれる反應物質量は非常に小にて省略し得る。(c) 唯二種のイオンのみが存在し、その内の一方が反應物質なる場合には、イオンの輸率は濃度に無關係である。又‘對流’及び‘擴散’を含む一般問題を流體力學的に完全に解く事は困難であるから、半經驗的省略法により解決する必要がある。それには‘擴散層’ (diffusion layer) の概念を用ひれば非常に便利である。

今、Noyes 及び Whitney¹¹⁾(1897) により最初に提出され、Nernst¹²⁾(1904) 及び Brunner¹³⁾(1904) により發展した概念により、電極表面が厚さ δ なる‘擴散層’にて蔽はれてゐると假定する。この層の外部では濃度は一定にて溶液相のそれに等しく、

其處では最早擴散は考へなくてよい。更にこの層内の對流は省略し得るもので、反應物質は擴散及び移動によつてのみ供給されるとする。しかる時は定常状態に於て擴散層内の濃度勾配は直線的と考へる。第一圖 ABC の如く示される。(實際は AXC で示される如くであろう。) 従つて反應物質がこの層を横切り擴散する速度は次式で表はされる。

$$\text{擴散速度} = \frac{D(c_0 - c_e)}{\delta} \dots\dots\dots (a. 1)$$

茲に、 D はその物質の擴散係數、 c_0 、 c_e は夫々溶液相内及び表面での濃度である。以上の事は逆過程即ち電極面よりの反應生成物の除去の場合に就いても同様である。

第一圖 電流密度と電壓との關係

(2) 電流密度と濃度との關係

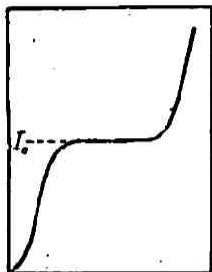
n 價の金屬の電極析離を考へる。但し、溶液中には電極反應に關係のない電解質、例へば KCl の過剰が存在するとすれば、移動は考へなくてよい。従つて電流密度を I とすれば、單位時間 (sec) に電極表面の單位面積 (cm) に析離する金屬の量 (g.-atom) は I/nF である。 F はファラデーである。定常状態ではこれが擴散層内の擴散速度 (a. 1) に等しければならぬ。即ち、

$$\frac{I}{nF} = \frac{D(c_0 - c_e)}{\delta} \dots\dots\dots (a. 2)$$

c_0 は明らかに零より小になれぬから、析離速度は Dc_0/δ より大にはなれぬ。これを限界電流密度 (limiting current density) と呼び、次式で與へられる。

$$|I_0| = \frac{nFDc_0}{\delta} \dots\dots\dots (a. 3)$$

依つて電流密度を増加してこの値にすれば、電極面に停滯して居る析離す可きイオンは殆んど零 ($c_0=0$) にて、擴散により液中より電極面に到達したイオンは到達すると同時に放電析離せ



第二圖

られ、其處に停る暇がない。更にこれより大なる電流密度を通さうとすれば、他の新らたなる電極反應、例へば水素瓦斯の發生が起る。普通此處に電極電壓の急激な上昇が見られる(第二圖参照)。即ち、電流密度と電壓との關係に於て、 I_0 にて特定點が現はれる。逆に測定結果より I_0 を知り (a. 3) 式より δ が出せる。これに就いては次節に述べる。溶液を攪拌してゐる時は δ は擴散速度に無關係であると解つてゐるから、(a. 2) (a. 3) 兩式より

$$\frac{c_e}{c_0} = 1 - \frac{\delta I}{DnFc_0} = 1 - \left| \frac{I}{I_0} \right| \dots\dots\dots (a. 4)$$

を得る。攪拌のない場合でも略々成立する。以上電極面上の濃度が液相より小なる場合に就いて述べたが、金屬の陽極溶解の如く逆に大なる場合には明らかに、

$$\frac{c_e}{c_0} = 1 + \left| \frac{I}{I_0} \right| \dots\dots\dots (a. 5)$$

となる。

次に、移動を考慮に入れる。鹽 AB のみを含む溶液にて金屬 A が析離する場合を考へる。イオン A の輸率を t_A 、原子價を n_A とすれば、イオン移動により單位時間に擴散層の單位面積を $t_A I / F$ g.-equiv. 即ち $t_A I / n_A F$ g.-mol. が通過する。かゝる移動と擴散との両者がイオンを運ぶから、

$$\frac{D(c_0 - c_e)}{\delta} + \frac{t_A I}{n_A F} = \frac{I}{n_A F} \dots\dots\dots (a. 6)$$

となる。 t_B を陰イオン B の輸率とすれば $t_B = 1 - t_A$ 従つて

$$\frac{c_e}{c_0} = 1 - \frac{t_B}{Dn_A F c_0} I = 1 - \left| \frac{I}{I_0} \right| \dots\dots\dots (a. 7)$$

$$\text{茲に} \quad |I_0| = \frac{Dn_A F c_0}{\delta t_B} \dots\dots\dots (a. 8)$$

にて、(a. 3) 式と比較して移動により I_0 が $1/t_B$ だけ増加する。一般的にはイオンの輸率は濃度に無關係でなくなり甚だ複雑となる。

しかしイオン移動のない場合には一般の電極反應(陽極又は陰極)



に關して容易に應用出来る。茲に e は電子を示す。 $a_1, a_2, \dots\dots, \nu$ を反應物質に就いては負、反應生成物に就いては正とすれば、電流密度 I は電流が電極より溶液に流れる場合正となる。即ち、

$$\frac{c_e}{c_0} = 1 - \frac{I}{(I_0)_1} \dots\dots\dots (a. 9)$$

$$\text{茲に} \quad (I_0) = -\nu F \left(\frac{Dc_0}{a\delta} \right)_1 \dots\dots\dots (a. 10)$$

となる。最も簡単な場合、 $a=v=n=\pm 1$ では $I_0 = \pm \frac{DFc_0}{\delta}$ となる。攪拌しない液では $\delta = 0.05$ cm にて (次節参照)、多くの場合 $D=10^{-5}$ cm² sec⁻¹ ならば $I_0 = \pm 20 c_0$ amp/cm² となる。(但し c_0 は g-mol/cc.)。攪拌を強くすれば δ が 10^{-3} cm に近づくから I_0 は少くとも 10 倍大となる。

(3) 擴散層の厚さ

前節にて述べた如く、限界電流密度の實測値より (a. 3) 式に依つて擴散層の厚さが求められる。Wilson 及 Youtz¹⁵⁾ は鹽酸 (1.5 N) の過剰に存在する鹽化第一鉄溶液内の第一鉄イオンの電解酸化を静止した炭素陽極 (66 cm²) を用ひて行はしめた。D=0.96 として、種々の鐵鹽濃度に對して得られた限界電流より δ を計算したるに第一表の如くである。これより解る如く

第一表 FeCl₂ 溶液中の δ の値 (27°C)

Fe ²⁺ の濃度 (g-ion/cc.)	I_0 (amp.)	δ (cm)
0.250×10^{-3}	0.355	0.050
0.125	0.177	0.050
0.0625	0.081	0.054
0.0312	0.038	0.058

鐵イオンの濃度が 1/8 に減少しても、 δ の變化はなく略 0.05 cm である。若し眞に δ が濃度に無関係であるならば、ある電極に就いて限界電流は反應物質の濃度に比例すべきである。事實この事は多くの觀察^{14, 16, 17, 19)} に於て現はれてゐる。

Brunner¹³⁾ は固體の溶解反應に於て溶解速度を支配するものは擴散層での擴散速度であるとして、種種の固體の種々の液への溶解速度の測定値より (a. 1) 式により δ を求めた。第二表の如くである。(攪拌に對する補正がしてある。) 第一表の値と同一程度である。

第二表 種々の溶解反應に於ける δ の値 (20°C)

反 應	δ (cm.)
安息香酸の水中への溶解	0.030
マグネシアの安息香酸への溶解	0.029
マグネシアの醋酸への溶解	0.028
マグネシアの HCl+MgCl ₂ への溶解	0.050
大理石の HCl+MgCl ₂ への溶解	0.036
Mg の HCl+MgCl ₂ への溶解	0.052
HCl+MgCl ₂ の電解	0.046
安息香酸の電解	0.031
沃 度 還 元	0.018

電解質を攪拌すれば限界電流は増加するもので、従つて δ の値は減少する。經驗的に δ の値は電極の廻轉速度の 2/3 乗に逆比例するものである。¹³⁾ 即ち廻轉速度を R とすれば

$$\delta = 0.05 \times R^{-2/3} \text{ cm} \dots\dots\dots (\text{a. 11})$$

となる。しかし電解質の攪拌方法を異にすれば、 δ に對する影響も異なつて来る。Nernst 及 Merriam¹⁴⁾ は水平に曲げた針金の電極を垂直軸の回りに激しく廻轉せしめて實驗したるに、 δ は 0.001 cm 以下に減少した。しかし Glasstone, Wilson 及 Youtz¹⁵⁾ の實驗に依れば

他の攪拌棒により非常に激しく電解質を攪拌するも、 δ の減少は 0.01 cm に止まつた。かくの如く攪拌と限界電流との關係を正確に決定する事は出来ないが、電解質の攪拌は限界電流を減少せしめる事は確かである。しかも電極の廻轉は他の攪拌器による場合よりも有效である。尚、廻轉速度の増加と共に限界電流は増加するが、次第に或る一定値に近づく。即ち明らかに δ に極限值が存在する。この極限值は吸着力により電極に附着してゐる液層、即ち界面動電壓 (electrokinetic pot.) を生ずる界面までの層の厚さに相當するだろう。⁴⁾ Eucken²⁰⁾ は流體力學を用ひ理論的に關係式を導びいた。圓筒型の電解槽の壁に接近して電極を置き圓筒の廻轉により電解質が電極に運ばれるとすれば、

$$I_0 = \text{const} \times nFDc_0 \left(\frac{\omega}{d} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (\text{a. 12})$$

となる。茲に d は電極と圓筒との最短距離、 ω は電解質の流速にて $2\pi(r+d)R$ に等しい。r

は圓筒の直徑にて, R は廻轉數を示す. 従つて限界電流は $R^{1/2}$ に比例し, δ は $R^{-1/2}$ に比例する事になる. 實際に普通の攪拌では $R^{1/2}$ を含む (a. 11) 式よりもこの關係に近い. 最近 Kimball¹⁹⁾ は彼の説 (IV 章参照) より次の關係式を導びいた.

$$I_0 = \frac{K_1 K_2 \cdot R}{K_1 + K_2 \cdot R} \quad \text{.....(a. 13)}$$

茲に K_1 , K_2 は廻轉速度 R に無關係の恒數である. この式は R の無限大にて I_0 が一定値 K_1 に近づく事を示し, 一般の事實に適合する. この式と (a. 11) 式との關係は吸着式に於ける Freundlich 式と Langmuir 式の如くである.

温度の上昇は δ を減少する. Wilson 及 Youtz¹⁵⁾ の實驗 (15°—30°C) では明確でなかつたが, Glasstone^{16, 20)} の實驗によれば電解質の温度を 15°C より 70°C にすれば限界電流が約 5 倍になった. 多くの物質に就いて擴散係數 D は 1°C にて 2.5% 増加するから, δ は 1/3—1/4 になった事になる. 又 Brunner¹³⁾ の溶解實驗にて 20°C より 30°C すれば δ は 13—20% 減少した.

δ の値は電極の形には餘り影響されぬ. 例へば, 同一半徑の圓筒電極では平板と線とで同一の結果が得られた. 又溶媒の性質にも影響されぬ. 例へば, 種々の水-アルコール又は水-醋酸系中にてやはり $\delta = 0.05$ cm が得られてゐる. 電解酸化又は還元に対する高周波影響はその限界電流を次式の如く増加する.^{18, 19)}

$$\frac{I_0' - I_0}{I_0} = k \sqrt{P/A} \quad \text{.....(a. 14)}$$

茲に I_0' は高周波によるもの, k は恒數にてすべての水溶液に對して約 12, P は電解槽に發生する力 (watt) 及び A は電極面積 (cm²) である. 最近 Antweiler²⁰⁾ は干涉裝置 (interferometrische Schlieren-apparatur) により電解に際しての電極表面の擴散層の存在を寫眞に撮つてゐるのは興味がある.

(4) 電流密度と電極電壓との關係

今, 活性化過電壓も抵抗過電壓も省略し得て, 濃度過電壓 η_c のみ現はれる場合を考へる. かかる過電壓は明らかに c_e 及び c_o なる濃度の濃淡電池の電壓に等しい. 移動が働かない場合には液界電壓は省略し得る. 従つて簡単に

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_e}{c_o} \quad \text{.....(a. 15)}$$

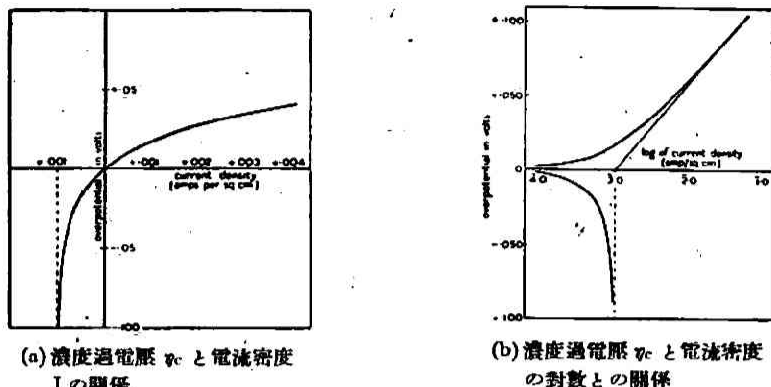
と置き得る. (濃度の代りに活動度を用ふればより正確である.) 分極電極を不分極電極に對し正なる時 η_c を正とすれば, (a. 15) 式に (a. 4) 式を代入し

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_0} \right) \quad \text{.....(a. 16)}$$

となり, 一般式としては (a. 9) 式を用ひ

$$\begin{aligned} \eta_c &= \frac{RT}{\nu F} \sum_i a_i \ln \left(\frac{c_e}{c_o} \right)_i \\ &= \frac{RT}{\nu F} \sum_i a_i \ln \left(1 - \frac{I}{I_0} \right)_i \quad \text{.....(a. 17)} \end{aligned}$$

を得る. 移動が與かる場合は I_0 に (a. 8) 式を用ひれば (a. 17) 式と同一の式となる. (a. 16) 式により η_c と I 及び $\log I$ との關係を畫けば第三圖 (a) 及 (b) の如くである. I_0 の値として 0.1 M 溶液に相當する -10^{-3} amp/cm² を用ひた.



第三圖

ここに注意すべきは電解析出の如く I が負の場合と電解溶解の如く I が正なる場合とで電流と電圧との関係が大いに異なる事である。前者の場合には電圧決定物質が電極にて反応する方にて表面の濃度は零より小にはなり得ないが、後者の場合には生成される方にて極限なしに増加し得る爲である。 I の絶対値に対する η_c の値は、 I が正なる時より負の時の方が大きい。 I が正にて非常に大なる時は

$$\eta_c = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{-I}{I_0} \right) \dots\dots\dots (a. 18)$$

となり、 η_c と $\ln I$ とは活性化過電圧の場合の如く直線関係となる事は注意すべきである。

Agar 及 Bowden³⁾ は 318~340°C に融解した NaOH より酸素の電解析離の研究をなした。この際は融液中に含まれてゐる H_2O の濃度の電極附近の變化によつて濃度分極を生ずる。その過電圧と電流密度の關係の測定結果によれば、大なる電流密度に対しては η_c と $\log I$ は正しく直線となり、小なる電流密度に対して第三圖と同様な曲線が得られた。

(5) 濃度過電圧の増大速度

電極附近の濃度に対する時間の影響に關しては、最初 Sand²⁰⁾ (1901) により理論的に研究された。 t 時間後に電極面より x なる距離に於ける濃度を c とすれば、Fick の擴散説により

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \dots\dots\dots (a. 19)$$

である。電極表面 ($x=0$) に於ける反應物質の擴散速度とそれの電極反應により消費される速度とが等しい。即ち

$$\frac{I}{nF} = D \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \dots\dots\dots (a. 20)$$

と假定する。これは電極面での濃度の變化速度が擴散速度に比べ小さい事を意味し、小なる電流密度の場合にのみ與へられる。従つてイオン移動を省略して次式が得られる。

$$c_0 = c_0 - k \frac{I}{nF} \sqrt{\frac{t}{D}} \dots\dots\dots (a. 21)$$

c_0 が零になる時間は

$$\tau = k' \left(\frac{c_0}{I} \right)^2 \dots\dots\dots (a. 22)$$

にて、これは轉移時間 (transition time) に相當する。一般に限界電流密度の現はれる轉移點ま

での時間を轉移時間と云ひ、その際の電流を轉移電流 (transition current) と云ふ(後述)。又 Roseburgh 及 Lash Miller²⁶⁾ (1910) は非常に詳細な取扱ひにより次の結果を導びいた。(やはりイオン移動は省略した。)

$$\frac{D(c_0 - c_0)}{I_0 \delta} = \frac{1}{nF} (1 - \xi) \quad \text{..... (a. 23)}$$

$$\xi = \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1,3,5} \frac{1}{m^2} e^{-m^2 \mu t}$$

$$\text{時間恒數 } \mu = \frac{\pi^2 D}{4 \delta^2}$$

t が充分に大であれば、 $\xi \rightarrow 0$ にてこの式は (a. 21) 式と同一になり、定常状態にて (a. 4) 式が成立する。しかし μt が小であれば、

$$c_0 = c_0 \approx \frac{I}{nF} \cdot \frac{\delta}{D} \frac{4}{\pi^{3/2}} \sqrt{\mu t} \quad \text{..... (a. 24)}$$

$$= 1.129 \frac{I}{nF} \sqrt{\frac{t}{D}}$$

となり、Sandt の得た (a. 21) 式と一致する。

次に η_c と時間との関係を見る。濃度過電圧を生ぜしめるに必要な電氣量が電極面上の電氣二重層にある電氣量に比べ非常に大きいと假定する。一般に後者の電氣容量は $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ の程度にて省略し得る。(a. 23) 式より明らかに

$$\frac{c_0}{c_0} = 1 - (1 - \xi) \frac{I}{I_0} \quad \text{..... (a. 25)}$$

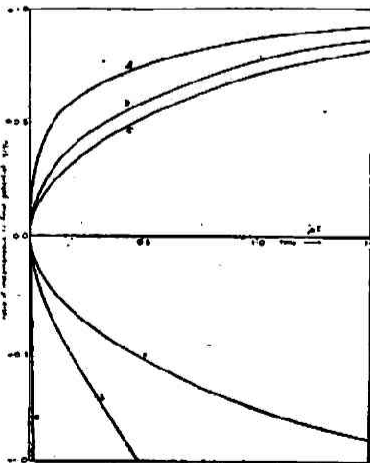
を得、従つて

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_0}{c_0} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left\{ 1 - \left(1 - \xi \right) \frac{I}{I_0} \right\} \quad \text{(a. 26)}$$

となる。この関係 (η/η_0 と μt , $\eta_0 = \frac{RT}{F} \ln \left\{ 1 + \frac{I}{I_0} \right\}$, $n=1$) を圖

第三表

δ (cm)	μ (sec^{-1})
0.05	0.01
0.01	0.25
0.005	1.0
0.001	25



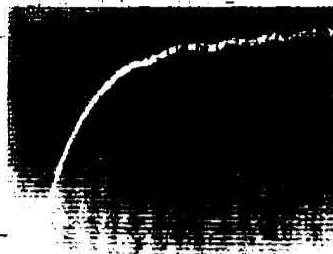
曲線 A: $I = -10I_0$ a: $I = +10I_0$
 B: $I = -I_0$ b: $I = +I_0$
 C: $I = -0.1I_0$ c: $I = +0.1I_0$

第四圖 種々の電流密度に對する η_c の増大速度

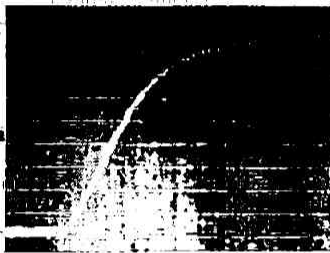
示すれば第四圖の如くである。今 $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ とすれば $\mu = \frac{2.5 \times 10^{-3}}{\delta^2} \text{ sec}^{-1}$ となり、 δ と μ の関係は第三表の如くである。

Bowden 一派は Einthoven galvanometer を用ひ、活動寫眞により電壓・時間曲線を畫かしめた。その一例は第五圖の如くである。(a) は融解 NaOH 内の Ni 電極上の過電圧の増大曲線にて、(b) は NaOH 水溶液内の酸素過電圧の増大曲線を示す。後者が活性化過電圧にて直線なるに對し、前者は濃度過電圧にて彎曲し、よく理論結果(第四圖)と一致する。但し、(a) にて曲線の振れてゐるのは、融解液攪拌の爲に通づる酸素氣泡が電極面を通る爲による。

前述の轉移電流は一定の値を有してゐない。種々の電流密度に對する電壓と時間の關係の一例を見るに第六圖²⁶⁾の如くである。電流密度の減少と共に轉移時間は急激に増大する。(a. 22) 式は種々の實驗例, Cottrell²⁷⁾

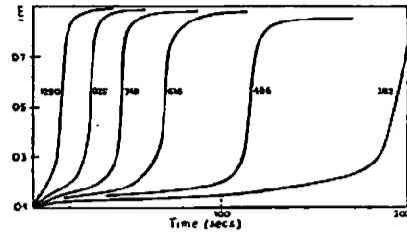


(a)

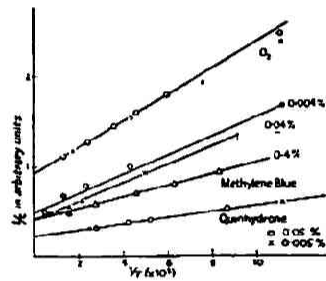


(b)

第五圖 電壓-時間曲線
(ガルバの振れの寫眞,
時間刻度は0.0156秒)



第六圖 0.05%キノヒドロン溶液の陰極還元に於ける電壓時間曲線
(数字は 4.3 cm² 電極に對する電流の強さ (amp × 10⁻⁶))



第七圖 陰極反應に於ける電流と轉移時間の曲線

の金属析離、或ひは Kamoglanoff²¹⁾ の鉄イオンの電解酸化又は還元實驗に就いてよく當嵌る。この式は τ が無限大にて I が零に近づく事を示す。しかるに Butler 及 Armstrong²³⁾ のメチル青やキノン溶液の陰極還元又はハイドロキノン溶液の陽極酸化の實驗にては、 τ が無限大になるも、 I は極限值 I_0 に近づき、それ以下の電流密度では最早轉移が起らなかつた。しかして τ の大なる時

$$(I - I_0)\tau = k \quad \dots\dots\dots(a. 27)$$

が成立する。 I_0 は限界電流密度と一致し、 k は溶液に特有の恒数である。かゝる I と $1/\tau$ の關係は第七圖の如くである。これと同様な關係が酸素²⁹⁾やニトロベンゼン³¹⁾の陰極還元及び金の鹽素酸溶液中の陽極酸化³⁰⁾に於ても見出されてゐる。尚、 I_0 及び k は略々濃度に比例する。

(6) 濃度過電壓の溫度係數

今、(a. 16)式を溫度に關して微分すれば

$$\left(\frac{\partial \eta_c}{\partial T}\right)_{I=\text{const.}} = \frac{\eta_c}{T} - \frac{RT}{F} \frac{I}{(I - I_0)} \left(\frac{\partial \ln I_0}{\partial T}\right) \quad \dots\dots\dots(a. 28)$$

若し $I \gg -I_0$ ならば

$$= \frac{\eta_c}{T} - \frac{RT}{F} \left(\frac{\partial \ln I_0}{\partial T}\right)$$

この式にて溫度が上昇するとすれば擴散係數は増加し、同時に擴散層の厚さは減少するから、 $\frac{\partial \ln I_0}{\partial T}$ は常に正である。しかも多くの場合 0.04 (1/degree) である。今 $\eta_c = 0.150$ V, $T = 300^\circ\text{K}$ とすれば

$$\left(\frac{\partial \eta_c}{\partial T}\right)_I = 0.0005 - 0.001 = -0.5 \times 10^{-3} \text{ V/degree}$$

となる。例へば融解 KOH より酸素析離の實驗にて $-0.3 \times \text{mV}/^\circ\text{C}$ が得られてゐる。³⁾

[II] 抵抗過電壓

(1) 電極附近の溶液抵抗

電極表面上の酸化膜とか他の不良傳導膜による抵抗は無視して、電極附近の溶液抵抗に基づくポテンシャル差に就いて述べる。この大きさは明らかに實驗裝置並びに溶液の傳導度に關係する。

若し電極附近の電解質の温度が一定に保たれれば、抵抗によるポテンシャル差即ち抵抗過電壓 η_r は電流に比例する。即ち

$$\eta_r = \text{const} \times I \quad \dots\dots\dots (\text{a. } 29)$$

この關係はイオン移動の存在しない場合に云はれる。なんとすれば、かゝる場合には溶液内には他種の電解質の多量を含み、均一な濃度であると假定出来るから、從つて抵抗過電壓に關する補正を加へ得られ、多くの場合濃度過電壓に對してそれは省略し得る。

然し、一種の鹽のみ存在する溶液よりの金屬析離の如き場合は異なる。電極附近の濃度變化が起り、その附近の溶液抵抗は一定でなく、擴散層でのイオンの缺乏により抵抗の値は大となる。今、電極附近の濃度變化が直線型 (第一圖 ABC) であり、擴散層の厚さが全部電極と補助電極との間の含まれる、と二つの假定を置く。一價の電解質 AB より陽イオン A の析離を考へる。大きな平面電極の場合には、

$$\eta_r = \text{const.} \times I + \int_0^{\delta} \frac{I dx}{A c_x} \quad \dots\dots\dots (\text{a. } 30)$$

となる。茲に A は電解質の當量電氣傳導度、 c_x は電極より x なる距離に於ける濃度にて上の假定により

$$c_x = c_0 + \frac{x}{\delta} (c_0 - c_e) \quad \dots\dots\dots (\text{a. } 31)$$

である。 A は一定と考へ、(a. 7) 式を代入すれば

$$\eta_r = \text{const.} \times I + \frac{FD}{A t_B} \ln \left\{ 1 - \frac{I}{I_0} \right\} \quad \dots\dots\dots (\text{a. } 32)$$

$$\text{茲に} \quad I_0 = - \frac{F D c_0}{\delta t_B} \quad \dots\dots\dots (\text{a. } 8')$$

となる。イオンの擴散恒數とその易動度とは、比例すると考へられる事より、Nernst²³⁾ 及び Haskell²⁴⁾ は D と A との關係を次式により表はした。

$$D = \frac{2RT}{F^2} t_A t_B A \quad \dots\dots\dots (\text{a. } 33)$$

從つて

$$\eta_r = \text{const.} \times I + \frac{RT}{F} 2 t_A \ln \left(1 - \frac{I}{I_0} \right) \quad \dots\dots\dots (\text{a. } 34)$$

を得る。この式にて右邊の第二項は擴散層の抵抗に基づくポテンシャル低下であり、第一項は擴散層の外側の溶液の抵抗に基づくものである。(a. 16) 式と比較するに、擴散層に於ける抵抗に基づく電壓差の大きさは濃度過電壓と同一程度にて、又電流密度との關係も同様である事が解る。

(2) 擴散ポテンシャル

最近 Kimball 及 Glassner⁹⁾ (1940) は擴散層内に擴散と傳導とが同時に起つてゐる場合を理論的に取扱ひ、擴散層を横切るポテンシャル差——擴散ポテンシャル (diffusion potential) と呼ぶ——と電氣二重層を横ぎるポテンシャル差を比較してゐる。それに就いて以下簡単に附加しておく。

今、電解質溶液内に δ なる平行面と單位斷面積により切り取られる部分を考へる。平行面に直角に x 軸を取り、平行面との交點を x_1, x_2 とする。即ち $x_2 - x_1 = \delta$ にて、 $x = x_1$ は電氣二重層 (電極表面に電氣二重層の存在を考へる。) と擴散層との界面に相當し、 $x = x_2$ は擴散層と溶液相との界面に相當する。この層内に種々の種類のイオンが存在する。 i 番目イオンの平均速度を v_i とすれば、

$$v_i = -U_i [N_0 \partial \mu_i / \partial x + z_i F \partial V / \partial x] \dots\dots\dots (b. 1)$$

で與へられる。³⁴⁾ 茲に、 U_i は i 番目イオンの易動度 (1 dyne の力により 1 mole のイオンの動く速度)、 μ_i は化學ポテンシャル、 z_i は原子價、 V は擴散層の x の處に於けるポテンシャル、 F はファラデイ、 N_0 はアボガドロ恒數である。 x に於ける i -イオンの濃度を C_i (mol./cc.) とすれば、理想溶液では

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln C_i \dots\dots\dots (b. 2)$$

であるから、

$$v_i = -U_i \left[\frac{RT}{C_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} + z_i F \frac{\partial V}{\partial x} \right] \dots\dots\dots (b. 3)$$

となる。 x に於ける單位斷面積を單位時間に横切る i -イオンの數は

$$M_i = C_i v_i \dots\dots\dots (b. 4)$$

なれば、 i -イオンにより擴散層内に流れる電流は

$$I_i = z_i F M_i \\ = -z_i F U_i \left[RT \frac{\partial C_i}{\partial x} + z_i F C_i \frac{\partial V}{\partial x} \right] \dots\dots\dots (b. 5)$$

となる。各イオンに就いてこの式が成立する。Poisson 方程式

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{4\pi}{K} \sum_i z_i F C_i \dots\dots\dots (b. 6)$$

と共にこの微分方程式を解けばよい。

K は透電恒數にて 80 として、(b. 6) 式に各數値を代入して見る。

$$\sum_i z_i C_i = -0.7 \times 10^{-10} \partial^2 V / \partial x^2 \dots\dots\dots (b. 7)$$

なれば、 $\partial^2 V / \partial x^2$ の普通の値に對し $\sum_i z_i C_i$ は實驗誤差以下となる。従つて³⁵⁾ $\partial^2 V / \partial x^2 = 0$ 即ち $\partial V / \partial x = \text{const}$ と假定しなくとも、

$$\sum_i z_i C_i = 0 \dots\dots\dots (b. 8)$$

即ち溶液は電氣的に中性であると假定してよい。(b. 8) 式を用ひて (b. 5) 式を解く前に易動度の代りにイオンの當量傳導度 λ_i を代へておく。即ち

$$\lambda_i = n_i U_i F^2, \quad n_i = |z_i| \dots\dots\dots (b. 9)$$

にて、従つて (b. 5) 式は

$$I_i = -\lambda_i \left[\frac{z_i RT}{n_i F} \frac{\partial C_i}{\partial x} + n_i C_i \frac{\partial V}{\partial x} \right] \dots\dots\dots (b. 10)$$

となり,

$$J_i \equiv n_i I_i / \lambda_i \dots\dots\dots (b. 11)$$

とすれば, (b. 10) 式より

$$J_i = - \left[z_i \frac{RT}{F} \frac{\partial C_i}{\partial x} + n_i C_i \frac{\partial V}{\partial x} \right] \dots\dots\dots (b. 12)$$

となる. 依つて

$$\begin{aligned} J &\equiv \sum J_i \\ &= - \left[\frac{RT}{F} \sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x} \sum n_i C_i \right] \dots\dots\dots (b. 13) \end{aligned}$$

茲に (b. 8) 式より

$$\sum z_i \partial C_i / \partial x = 0 \dots\dots\dots (b. 14)$$

にて, 且つイオン強度を μ とし,

$$S = 2\mu = \sum n_i C_i \dots\dots\dots (b. 15)$$

とすれば,

$$\partial V / \partial x = -J/S \dots\dots\dots (b. 16)$$

となる. この式を (b. 12) 式に代入して

$$J_i = - \left[z_i \frac{RT}{F} \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{n_i C_i}{S} J \right] \dots\dots\dots (b. 17)$$

を得る.

二種のイオンのみを有する溶液では,

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= - \frac{RT}{F} z_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + \frac{z_1^2 C_1}{S} J \\ J_2 &= - \frac{RT}{F} z_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} + \frac{z_2^2 C_2}{S} J \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (b. 18)$$

$$\partial V / \partial x = -J/S \dots\dots\dots (b. 16')$$

且つ

$$\left. \begin{aligned} J &= J_1 + J_2, \quad S = z_1^2 C_1 + z_2^2 C_2 \\ z_1 C_1 + z_2 C_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (b. 19)$$

により與へられる. C_1, C_2 は x と直線的に變化するから, S も x の直線的函數である. 従つて (b. 16) 式は

$$\partial V / \partial x = -J/(Ax+B) \dots\dots\dots (b. 20)$$

となり, x_1 より x_2 まで積分すれば,

$$\begin{aligned} V_2 - V_1 &= - \frac{J}{A} \ln \frac{Ax_2+B}{Ax_1+B} \\ &= - \frac{J}{A} \ln \frac{S_2}{S_1} \dots\dots\dots (b. 21) \end{aligned}$$

となる. (b. 19), (b. 20) 式より A を求める事により結局

$$V_2 - V_1 = \frac{n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1}{n_1 \lambda_2 z_1 - n_2 \lambda_1 z_2} \frac{RT}{F} \ln \frac{S_2}{S_1} \dots\dots\dots (b. 22)$$

を得る. 一價一電解質では

$$V_2 - V_1 = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

$$= (t_2 - t_1) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} \dots\dots\dots (b. 23)$$

にて, t_1, t_2 はイオンの輸率である.

Cd 金属の H_2SO_4 溶液への溶解反應に關して實際の数値を代入して見た. その結果, 普通の厚さ (0.05 cm) の擴散層に就いては 0.1 amp/cm^2 の電流に對する擴散層内のポテンシャル差 ($V_2 - V_1$) は 1 millivolt 以下となり, 電氣二重層ポテンシャルに比較して擴散ポテンシャルは省略し得る結論が得られた.

〔III〕 濃度過電壓と活性化過電壓との比較

以上, 電極附近の濃度變化に基く過電壓に就いて述べた. 濃度過電壓 (η_c) と活性化過電壓 (η_a) (文獻 1 参照) との主なる相違を列挙する.²⁾

(1) 攪拌の影響 限界電流 I_0 の絶対値の増加により η_c は減少する. η_a に對しては餘り影響がない.

(2) 表面の性質 η_a は電極表面の性質及びその物理的狀態により大いに影響される. η_c は一般に影響されない. しかし表面の不均一性が擴散層の厚さより大きいと η_c も多少變化する.

(3) 温度係数 η_c の温度係数は $-0.5 \times 10^{-3} \text{ V/degree}$ 程度であるが, η_a のそれは $2.5 \times 10^{-3} \text{ V/degree}$ より大きい.

(4) 溶液濃度の影響 濃度過電壓にては I_0 と溶液内の濃度とが比例するが, 活性化過電壓に關してはかゝる事は少ない.

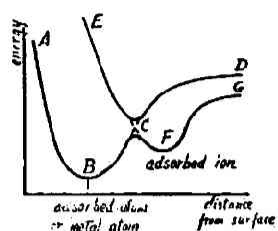
(5) 過電壓と電流密度との關係 濃度過電壓では $\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_0}\right)$ [(a. 16) 式] であるが, 活性化過電壓では $\eta_a = a + b \ln I$ にて η_a と $\ln I$ とが直線關係をなす.

(6) 過電壓の増大速度 濃度過電壓と時間の關係は直線的でなく, 活性化過電壓と時間とは直線的である (第五圖). 前者の速度は後者に比べ非常に遅い. 即ち電極の容量は前者では數千 $\mu F/\text{cm}^2$ に對し, 後者では數十 $\mu F/\text{cm}^2$ である.

〔IV〕 電極反應の絕對速度論 (Kimball 説)

Kimball¹⁹⁾ (1940) は濃度過電壓と活性化過電壓との兩者を考慮した電極反應速度式を理論的に導びいた. これは Eyring, Glasstone 及 Laidler²⁰⁾ (1939) の發表した活性化過電壓に對する絕對反應速度論 (本誌, 14, 59~62 参照) に擴散説を取り入れ發展せしめたものである. 以下簡単に御紹介する.

一般に電極表面より金屬原子が離れる場合には次の三つの層を通る. (1) 金屬表面 (吸着原子の有無に拘らず). (2) 吸着イオン層. (3) イオン濃度が徐々に變化してゐる所謂擴散層. 従つて原子がイオンとなり, 溶液相に動く速度 (又はその逆) は吸着層でのイオン生成速度とそのイオンの擴散層中の移動速度との二つの項により決定される.^{37, 38)} かゝる電極反應の普通の不均一反應と異なる點は吸着イオン層及びその電極に投する電氣的像による電氣的影響である. 即ちかゝる電氣的二重層が電極と溶液間のポテンシャル差を與へるのである. 勿論このポテ



第八圖 吸着イオン及び原子のポテンシャル曲線

ンシヤル差の値を測定する事は不可能であるが、³⁰⁾ その変化は測定し得る。このポテンシャル差と共に放電過程の活性化エネルギーが変化する。その様子は第八圖に示す。圖にて曲線 ABCD は中性原子の電極表面に於けるポテンシャル曲線にて、曲線 ECFG はイオンに対するポテンシャル曲線である。交点 C にて量子共振点であるから、眞のイオンの荷電現象はこの点で起る。C 点と B 点とのエネルギー差が荷電イオン化過程の活性化エネルギーである。しかし C 及び B に於けるエネルギーは電極と溶液相とのポテンシャル差の函數であるから、イオン化過程の活性化エネルギーはかかるポテンシャル差により変化する。

扱て、一般に Eyring の絶対反應速度論に従へば、或る反應の比速度は次式で表はされる。

$$k' = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT} \quad \text{.....(c. 1)}$$

茲に k : Boltzmann 恒數, h : Planck 恒數, R : 瓦斯恒數, T : 絶対温度, ΔF^* は反應始状態より活性化状態になるに要する自由エネルギー、即ち活性化の自由エネルギーであり、從つて茲では B 点と C 点とに於ける原子の自由エネルギーの差である。但しポテンシャル差が零なる場合である。若し B と C との電氣的ポテンシャルを夫々 V_B , V_C とすれば

$$k' = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^*/RT} \times e^{\epsilon(V_C - V_B)/RT} \quad \text{.....(c. 2)}$$

とせねばならぬ。茲に ϵ はイオンの電荷である。從つて電極表面又は吸着層での原子 A の活動度を $[A]$ とすれば、金屬表面より吸着層へのイオン生成速度は

$$v = \frac{kT}{h} e^{-[\Delta F_1^* + \epsilon(V_C - V_B)]/RT} [A] \quad \text{.....(c. 3)}$$

にて、かかる過程による電極より流れる全電流は次式で表はされる。

$$I_a = \epsilon k_1 [A] e^{-\epsilon(V_C - V_B)/RT} \quad \text{.....(c. 4)}$$

但し

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_1^*/RT} \quad \text{.....(c. 5)}$$

にて、 k_1 はポテンシャルに無關係の項(恒數)である。同様にイオン放電により流れる逆電流は

$$I_a'' = -\epsilon k_2 [A^+]_{ads} e^{-\epsilon(V_C - V_F)/RT} \quad \text{.....(c. 6)}$$

$$k_2 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F_2^*/RT} \quad \text{.....(c. 7)}$$

で表はされる。茲に $[A^+]_{ads}$ は吸着イオン層でのイオンの活動度、 V_F は F 点でのポテンシャル、 ΔF_2^* は F 点と C 点との自由エネルギーの差である。(c. 4), (c. 6) 兩式より全電流は次式の如くなる。

$$I_a = \epsilon k_1 e^{-\epsilon(V_C - V_B)/RT} [A] - \epsilon k_2 e^{-\epsilon(V_C - V_F)/RT} [A^+]_{ads} \quad \text{.....(c. 8)}$$

他方、Nernst 説¹²⁾により擴散層を通過するイオンの速度は [(a. 1) 式参照]

$$v' = \frac{D}{\delta} \{ [A^+]_{ads} - [A^+] \} \quad \text{.....(c. 9)}$$

である。D は擴散恒數、 δ は擴散層の厚さ、及び $[A^+]$ は溶液相中のイオンの活動度である。

これに相當する電流は次式の如くなる。

$$I_a''' = -\frac{\varepsilon D}{\delta} \{ [A^+]_{ads} - [A^+] \} \quad \text{.....(c. 10)}$$

平衡状態にては $I_a = I_a'''$ であるから、(c. 8) 式と (c. 10) 式より $[A^+]_{ads}$ が出せる。

$$[A^+]_{ads} = \frac{k_1 [A] e^{-\varepsilon(V_c - V_B)/kT} + (D/\delta) [A^+]}{k_2 e^{-\varepsilon(V_c - V_F)/kT} + D/\delta} \quad \text{.....(c. 11)}$$

今、溶液相のポテンシャルを零、電極のポテンシャルを V とする。即ち $V_B = V$ にて擴散ポテンシャルは二重層ポテンシャルに對し省略し得るから ([III] 節の終り参照), $V_F = 0$ となり、且つ $V_c = \alpha V$, 即ち α は吸着イオン層とエネルギー障壁との間に作用する二重層ポテンシャルの配分率を示す。 $[A]$ 及び $[A^+]$ が單位活動度の時のポテンシャル差、即ち標準電極ポテンシャル(平衡電壓)を V_a とする。即ち $k_1/k_2 = e^{-\varepsilon V_a/kT}$ である。以上の條件並びに (c. 11) 式を (c. 8) 式に代入し簡単にすれば次の如くなる。

$$I_a = \varepsilon \lambda \{ e^{\varepsilon(V - V_a)/kT} [A] - [A^+] \} \quad \text{.....(c. 12)}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{P} e^{\varepsilon \alpha (V - V_a)/kT} + \frac{1}{Q} \quad \text{.....(c. 13)}$$

茲に、

$$P = k_2 e^{-\varepsilon \alpha V_a/kT} \quad \text{.....(c. 14)}$$

$$Q = D/\delta \quad \text{.....(c. 15)}$$

にて、 P は平衡電壓に於ける ($V = V_a$, $[A] = 1$) A^+ イオンの生成或ひは放電の速度、 Q は A^+ イオンの擴散層の兩側での A^+ イオンの活動度の差が 1 なる際の擴散速度である。

扨て次の如く二つの場合に分けられる。

(a) $Q \ll P e^{-\varepsilon \alpha (V - V_a)/kT}$ の時。"diffusion controll"

$$\lambda = Q \quad \text{.....(c. 16)}$$

$$\therefore I_a = \varepsilon Q \{ e^{\varepsilon(V - V_a)/kT} [A] - [A^+] \} \quad \text{.....(c. 17)}$$

となり、 α に無關係となる。即ち反應は擴散過程により支配される。

(b) $Q \gg P e^{-\varepsilon \alpha (V - V_a)/kT}$ の時。"activation controll"

$$\lambda = P e^{-\varepsilon \alpha (V - V_a)/kT} \quad \text{.....(c. 18)}$$

$$\therefore I_a = \varepsilon P \{ e^{(1-\alpha)\varepsilon(V - V_a)/kT} [A] - e^{-\varepsilon \alpha (V - V_a)/kT} [A^+] \} \quad \text{.....(c. 19)}$$

にて、反應は活性化過程により支配される。Eyring, Glasstone & Laidler²⁰⁾ の場合と同一である。

$Q = P e^{-\varepsilon \alpha (V - V_a)}$ の時、擴散支配より活性化支配となる。若し反應が陽イオンの放電又は荷電であれば、 $V \gg V_a$ にて擴散支配となり、 $V \ll V_a$ にて活性化支配となる。陰イオンの際は逆である。若し種々の過程が同時に存在する時には、或るものは擴散支配であり、同時に或るものは活性化支配である場合が存在してよい。

更に種々の場合に就いて (c. 12) 式を解き、次の如き理論的結論が得られる。先づ金屬 A が溶解してイオン A^+ となり、同時に他の金屬イオン B^+ が放電して金屬を生成する場合は、主

として擴散が速度支配を爲し、しかも兩方向の速度は同一である。若しこの際 B 原子の溶解が起り、即ち A 金属の腐蝕の場合は反應が非常に遅い。更に溶液中に B^{+} イオンと共に他の陰イオン C が共存する場合は甚だ複雑であるが、要するに金属の溶解速度は金属イオンの濃度 $[A^{+}]$ 、従つて電極と溶液間のポテンシャル差のみによるものでなく、溶液内の總てのイオン濃度に關係する。又 Kimball¹⁰⁾ は不可逆電極反應の好例である金属カドミウムの硫酸への溶解反應に應用した。Cd を H_2SO_4 に侵すと、 $Cd \rightarrow Cd^{++} + 2e^-$ の反應により電流 I_{Cd} が流れ、 $2H^{+} + 2e^- \rightarrow H_2$ の反應により逆電流 I_H が流れ、この両者が等しい。 (SO_4^{++}) による電流はない。) しかるに上説によれば、この二つの電極反應は電極表面のポテンシャル差による支配以外は互に無關係である。従つてある與へられたポテンシャル差に対しては Cd の溶解速度は H_2 瓦斯の發生速度、即ち溶液には無關係であるべきである。これを確定する爲に、Cd 電極と他の分極電極との間に電流を流し、その強さを種々變化せしめる時 I_{Cd} と I_H との比が如何に變はるかを実際に測定した。その結果は大體 I_{Cd} が (c. 19) 式よりも (c. 17) 式で表はされる方がよい事となつた。又溶解速度が H_2SO_4 の濃度に無關係にて、與へられたポテンシャルにより一定である事、及び攪拌速度により影響を受ける事等よりこの溶解反應が擴散支配であると結論してゐる。

最後に、從來金属溶解に對して考へられてゐた諸家の考へを附加しておく。van Name⁴⁰⁾ は種々の金属 (Hg, Cd, Zn, Cu, Ag) と沃度溶液との反應を研究し、反應速度が各金属共略々等しい事、及びその溫度係數の小さな事より擴散支配であると考へた。しかるに Centnerszwer⁴¹⁾ は鹽酸への溶解速度は Cd は Zn より 10^3 も遅い事、及びその速度は水素イオン濃度に比例する事を見出した。これより活性化支配と考へ、唯酸の濃度が大なる時、或ひは溫度の高い時は化學反應速度が速くなり擴散が重要となると述べ、活性化支配には水素イオン吸着説を提出した。Kilpatrick 及 Rushton⁴²⁾ は Mg の種々の弱酸 (HCl, $H \cdot COOH$, $CH_3 \cdot COOH$; glycollic acid, chloroacetic acid) を含む溶液への溶解を、又 Brönsted 及 McCane⁴³⁾ は Na 又は Na-アマルガムの glycoll や phenol を含む種々の緩衝溶液への溶解を研究した。兩者とも速度決定をなすものは、一般の酸觸媒に於ける如く金属より酸分子への電子の移行であると活性化支配を主張した。しかし強酸への溶解速度は大きく、この場合は擴散支配であらうと考へてゐる。以上の如く種々條件の相違により擴散支配ともなり、活性化支配ともなると思はれる。

× × × ×

以上、電極に於ける擴散の問題並びに絶對反應速度論を基礎とした電極反應の理論 (Kimball の説) を述べた。前回の紹介 (本誌 14 卷, 45 頁) と共に電極反應、即ち反應動力學的見地より見た過電壓の大略及びに最近の理論を御紹介したが、他の溶液間不均一反應に對しても指示する處が多いと思ふ。

(Dec. 1940)

文 獻

- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1) 水渡英二, 本誌, 14, 45~65 (1940). 2) Agar, J. N. & Bowden, F. P., <i>Proc. Roy. Soc., A</i>, 169, 206~220 (1938). 3) Agar, J. N. & Bowden, F. P., <i>ibid.</i>, <i>A</i>, 169, 220~234 (1938). 4) Glasstone, S. & Hickling, A., <i>Electrolytic Oxidation and Reduction</i>, Chap. III (p. 69~94), | <ol style="list-style-type: none"> Chapman & Hall, London (1935). 5) Glasstone, S., <i>The Electrochemistry of Solutions</i>, 2nd. edition, Chap. XVIII, XIX (p. 451~473~500), Methuen, London (1937). 6) 龜山直人, 電氣化學の理論及應用, 上卷 (改版) 382~389, 丸善 (1937). 7) Butler, J. A. V., <i>Electrocapillarity</i>, Chap. VII. |
|--|--|

- (p. 159~173), Methuen, London (1940).
- 8) Kimball, G. E., *J. Chem. Phys.*, **8**, 199~204 (1940).
 - 9) Kimball, G. E. & Glassner, A., *ibid.*, **8**, 814~820 (1940).
 - 10) Kimball, G. E. & Glassner, A., *ibid.*, **8**, 820~827 (1940).
 - 11) Noyes & Whitney, *Z. physik. Chem.*, **25**, 689 (1897).
 - 12) Nernst, W., *ibid.*, **47**, 52~55 (1904).
 - 13) Brunner, E., *ibid.*, **47**, 56~102 (1904).
 - 14) Nernst, W. u. Merriam, E. S., *ibid.*, **55**, 235~244 (1905).
 - 15) Wilson & Voutz, *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 603 (1923).
 - 16) Akerberg, *Z. anorg. Chem.*, **31**, 161 (1902).
 - 17) Karaoglanoff, Z., *Z. Electrochem.*, **12**, 5~16 (1906).
 - 18) Glasstone, S. & Reynolds, G. D., *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 582~596 (1932).
 - 19) Glasstone, S. & Reynolds, G. D., *ibid.*, **29**, 399~409 (1933).
 - 20) Glasstone, S., *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **59**, 277 (1931).
 - 21) Glasstone, S., *J. Chem. Soc.*, 690 (1929); 1237 (1930).
 - 22) Eucken, A., *Z. Electrochem.*, **38**, 341 (1932).
 - 23) Antweiler, H. J., *ibid.*, **43**, 596 (1937), **44**, 719~724, 831~840 (1938).
 - 24) Sand, H. J. S., *Z. physik. Chem.*, **35**, 641~651 (1900); *Phil. Mag.*, **1**, 45 (1901).
 - 25) Sand, H. J. S., *Trans. Farad. Soc.*, **1**, 1~23 (1905).
 - 26) Roseburgh, T. R. & Lash Miller, W., *J. Phys. Chem.*, **14**, 816~884 (1910).
 - 27) Cottrell, F. G., *Z. physik. Chem.*, **42**, 385~431 (1903).
 - 28) Butler, J. A. V. & Armstrong, G., *Proc. Roy. Soc.*, **A 139**, 406~416 (1933).
 - 29) Armstrong, G., Himsforth, F. R. & Butler, J. A. V., *ibid.*, **A 143**, 89~103 (1933).
 - 30) Armstrong, G. & Butler, J. A. V., *Trans. Farad. Soc.*, **30**, 1173~1177 (1934).
 - 31) Laslic, W. M. & Butler, J. A. V., *ibid.*, **32**, 989~998 (1936).
 - 32) Nernst, W., *Z. physik. Chem.*, **2**, 612 (1888).
 - 33) Haskell, *Phys. Rev.*, **27**, 145 (1908).
 - 34) Mac Innes, *Principles of Electrochemistry*, p. 461, Reinhold (1939).
 - 35) Hermans, *Rec. trav. chim.*, **56**, 635 (1937).
 - 36) Fyring, H., Glasstone, S. & Laidler, K. J., *J. Chem. Phys.*, **7**, 1053~1065 (1939).
 - 37) Glasstone, S., *Annual Reports of the London Chem. Soc.*, **34**, 107 (1937).
 - 38) Bowden, F. P. & Agar, J. N., *ibid.*, **35**, 90 (1938).
 - 39) Guggenheim, E. A., *Modern Thermodynamics*, Chap. X. (p. 133~152) Methuen, London (1933).
 - 40) van Name, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 253~259 (1916).
 - 41) Centnerszwer, M., *Z. physik. Chem.*, **A 137**, 352~360 (1928), **A 141**, 167~179 (1929), **A 161**, 113~128 (1932), **A 167**, 221 (1934); *Z. Electrochem.*, **37**, 598~603, 603~610 (1931), *J. Chim. Phys.*, **34**, 217 (1937).
 - 42) Kilpatrick, M. & Rushton, J. H., *J. Phys. Chem.*, **34**, 2130~2186 (1930).
 - 43) Brönsted, J. N. & McKane, N. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3624~3644 (1931).
 - 44) Hammett, L. P. & Lorch, A. E., *ibid.*, **54**, 2128~2129 (1932).